

storage modulus at 80deg/C and age; 105 Pa storage modulus at
 age; 105 Pa storage modulus at 25deg/C prior to laminating and curing,
 ale; 104 Pa

SOLUTION: This filmlike adhesive has performances of

compared with that of a conventional adhesive.
 as
 accuracy possessed by a film type adhesive and excellent productivity
 thickness
 properties to fine shapes possessed by a liquid type adhesive and
 up
 laminating substrates of optical recording media having both follow-
 adhesive for
 PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-performance filmlike

ABSTRACT:

INT-CL (IPC): C09J007/00, C09J13/02, C09J13/06, C09J201/00, G11B007/24
 , G11B007/26

APPL-DATE: February 15, 2001

APPL-NO: JP2001039049

ASSIGNEE-INFORMATION:
 NAME
 HITACHI CHEM CO LTD
 COUNTRY
 N/A

INVENTOR-INFORMATION:
 NAME
 DOBASHI, AKIHIKO
 IKETANI, TAKUJI
 COUNTRY
 N/A
 N/A

PUBN-DATE: August 28, 2002

METHOD FOR PRODUCING OPTICAL RECORDING MEDIUM

FILMLIKE ADHESIVE FOR OPTICAL RECORDING MEDIUM

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002241711 A

PAT-NO: JP0200224171A

AND

TITLE:

80sdeg;C
after the laminating and curing.
COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-241711

(P2002-241711A)

(43) 公開日 平成14年 8月28日 (2002.8.28)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号 F I

7-73-B* (参考)

C 0 9 J 7/00 133/02 133/06 201/00 5 D 1 2 1

G 1 1 B 7/24 5 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-39049(P2001-39049)

(22) 出願日 平成13年 2月15日 (2001.2.15)

(71) 出願人 000004455 日立化成工業株式会社

(72) 発明者 土橋 明彦 茨城県下郷市大字小川150番地 日立化成

(72) 発明者 池谷 卓二 工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 池谷 卓二 茨城県下郷市大字五所宮1150番地 日立化

(74) 代理人 100083806 成工業株式会社五所宮事業所内

井野上 三好 秀和 (外 8 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体用フイルム状接着剤及び光記録媒体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液状タイプの接着剤が持つ微細形状に対する

追従性とフイルムタイプの接着剤が持つ厚さ精度を合わ

せ持ち、従来の接着剤より生産性が優れた高性能の光記

録媒体基板の貼り合わせ用フイルム状接着剤を提供す

る。

【解決手段】 貼付け硬化前の25℃の貯蔵弾性率が1

×10⁵ Pa以上、80℃の貯蔵弾性率が5×10⁴ P

a以下で、貼付け硬化後の80℃の貯蔵弾性率が1×1

0⁵ Pa以上の性能を有する。

440号や同10-293946号公報等に記載されて
いるように粘着剤シート類が提案されている。しかし、
これらの粘着剤シート類では、DVD-ROM等の信号
層に形成された微細なピット等に対する追従性が十分
で、気泡の巻き込みや水分等の侵入によって反射膜に腐
食が発生することから、液状の紫外線硬化型樹脂を事前
に塗布する必要があり、工程の増大や材料費の増加等の
問題があるため、メディアのタイフや光タイフを製造
する企業の生産性等の都合から使い分けられている。

【発明が解決しようとする課題】 現今、次世代タイフで
はより高い記録密度が要求され、使用されるレーザーの
短波長化、レンズの高NA化が進み、光（レーザー）が
透過する基板の厚さの薄肉化及び接着剤を含めた光（レ
ザー）透過層の厚さ精度の大幅な向上が重要な課題に
なっている。

【0006】 本発明は、以上の状況に鑑み、液状タイフ
の接着剤が特微的な形状に対する追従性とフィルムタイ
フの接着剤が持つ厚さ精度を合わせ持ち、従来の接着剤
より生産性が優れた高性能の光記録媒体基板の貼り合わ
せ用接着剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため
に、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、貼付け前の貯
蔵弾性率と貼付け硬化後の貯蔵弾性率が特定の値を示す
フィルム状接着剤が本発明の目的を達成し得ることを見
いだし本発明に到達した。

【0008】 すなわち、本発明は、貼付け硬化前の25
℃の貯蔵弾性率が 1×10^4 Pa以上、 8.0×10^4 Pa以下の貯蔵弾
性率が 5×10^4 Pa以下で、貼付け硬化後の 8.0×10^4 Pa
以下の貯蔵弾性率が 1×10^5 Pa以上の性能を有する光記録
媒体用フィルム状接着剤を要旨とする。又、本発明の光
記録媒体用フィルム状接着剤は、貼付け硬化前のゲル分
率が60%以下で、貼付け硬化後のゲル分率が80%以
上の性能を有することを特徴とする。又、本発明の光記
録媒体用フィルム状接着剤は、上記硬化が放射線照射に
よるものであることを特徴とする。又、本発明の光記録
媒体用フィルム状接着剤は、放射線照射による硬化後の
物体が80%以上の光線透過率と5%以下のヘイズを示
すものであることを特徴とする。又、本発明の光記録媒
体用フィルム状接着剤は、アクリル酸若しくはメタクリ
ル酸又はそれらのエスチルの重合体を主成分とし、遊離
の不飽和二重結合を有するアクリル樹脂系接着剤からな
ることを特徴とする。又、本発明の光記録媒体用フィル
ム状接着剤は、ガラス転移温度が0℃以下で、重量平均
分子量が10万以上のアクリル樹脂とガラス転移温度が
0℃を超え、重量平均分子量が15万未満のアクリル樹

脂との混合物からなることを特徴とする。

【0009】 更に、本発明は、上記いずれかのフィルム
状接着剤を光記録媒体を構成する2枚の基板の間に介在

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貼付け硬化前の25℃の貯蔵弾性率が 1×10^4 Pa以上、 8.0×10^4 Pa以下の貯蔵弾性率が 5×10^4 Pa以下で、貼付け硬化後のゲル分率が80%以上の性能を有する光記録媒体用フィルム状接着剤。

【請求項2】 貼付け硬化前のゲル分率が60%以下で、貼付け硬化後のゲル分率が80%以上の性能を有する光記録媒体用フィルム状接着剤。

【請求項3】 上記硬化が放射線照射による硬化である光記録媒体用フィルム状接着剤。

【請求項4】 硬化後の物体が80%以上の光線透過率と5%以下のヘイズを示すものである請求項3記載の光記録媒体用フィルム状接着剤。

【請求項5】 アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらのエスチルの重合体を主成分とし、遊離の不飽和二重結合を有するアクリル樹脂系接着剤からなる請求項3又は4に記載の光記録媒体用フィルム状接着剤。

【請求項6】 ガラス転移温度が0℃以下で、重量平均分子量が10万以上のアクリル樹脂とガラス転移温度が0℃を超え、重量平均分子量が15万未満のアクリル樹脂との混合物からなる請求項3～5のいずれか1項に記載の光記録媒体用フィルム状接着剤。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤を構成する2枚の基板の間に介在させ、該接着剤を放射線照射により硬化させることからなる光記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、光記録媒体用フィルム状接着剤及びその接着剤を用いる光記録媒体の製造方法に関する。

【従来の技術】 オプティカル信号、ビデオ信号や各種の情報（光ディスク）を記録する媒体のひたひたに光記録媒体（光ディスク）があり、少なくとも1枚に記録層を有する2枚の光ディスク基板を、互いに貼り合わされて構成されている。特に、記録密度を飛躍的に高めたDVDはCDに替る記録媒体として種々な改良が行われており、短波長のレーザーで高NAのレンズを使用してもチャットの影響を少なくするため、基板の記録層の厚さを薄くしている。

【0003】 従来、上記2枚の基板を貼り合わせる際の接着剤としては、ラジカル系及びカチオン系紫外線硬化型の液状接着剤や感光性接着剤が使用されている。しかし、上記液状接着剤は厚さ精度が低く、ラジカル系紫外線硬化型は不透明の基板では使用できない。又、カチオン系紫外線硬化型は硬化開始剤から発生する強酸による腐食を防止するために、別に保護膜を形成する必要があ

る。

【0004】 一方、厚さ精度の点から特開平9-23750【0009】更に、本発明は、上記いずれかのフィルム状接着剤を光記録媒体を構成する2枚の基板の間に介在

させ、該接着剤を放射線照射により硬化させることからなる光記録媒体の製造方法を要旨とする。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のワイルム状接着剤は、貼付け硬化前の2.5℃の貯蔵弾性率が 1×10^5 Pa以下、貼付け硬化後の8.0℃の貯蔵弾性率が 1×10^5 Pa以上の性能を有するものであるが、好ましくは、貼付け硬化前の2.5℃の貯蔵弾性率が 5×10^5 Pa $\sim 1 \times 10^7$ Pa、8.0℃の貯蔵弾性率が 1×10^2 Pa $\sim 2 \times 10^4$ Pa、貼付け硬化後の8.0℃の貯蔵弾性率が 5×10^5 Pa $\sim 1 \times 10^7$ Paの性能を有するものである。貼付け硬化前の2.5℃の貯蔵弾性率が 1×10^5 Pa未満のものでは、膜の形状を保つことが難しく、8.0℃の貯蔵弾性率が 5×10^4 Pa以上のものでは、光記録媒体の微細な信号ビットに対する追従性が確保できない。又、貼付け硬化後の8.0℃の貯蔵弾性率が 1×10^5 Pa未満のものでは、接着剤の使用時に貼り合わせた2枚のワイルム基板が割れたり、ワイルムにそりが発生する等の問題があり使用できない。

【0011】又、本発明のワイルム状接着剤は、貼付け硬化前のゲル分率が6.0%以下で、貼付け硬化後のゲル分率が8.0%以上の性能を有することが好ましいが、特に、貼付け硬化前のゲル分率が1.0~5.0%で、貼付け硬化後のゲル分率が8.5~1.00%の性能を有することが好ましい。貼付け硬化前のゲル分率が6.0%を超えることは、十分な流動性が得られないため、硬化後残留応力によりそりや変形率が增大したりする等の問題があり、貼付け硬化後のゲル分率が8.0%未満のものは、反射膜の付加時や接着剤の使用時の耐熱性が不十分であり、又、耐湿性の信頼性も確保しにくいという問題がある。

【0012】上記の条件を満たす接着剤としては、ワイルム系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、シリコン樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ウレタン樹脂系接着剤等が挙げられ、これらを組み合わせたものも使用できる。ワイルム系接着剤としては、天然ゴム、SBR、ブチルゴム、ポリブチレン等の合成ゴム、SIS、SBS、SEBS等のホップ系ブロック共重合体等が挙げられる。

【0013】又、本発明の接着剤は、下記に示すように硬化された、特に放射線照射により硬化された後の物性が、8.0%以上の光線透過率と5%以下のヘイズを示すものであることが望ましい。光線透過率が8.0%未満、或いは、ヘイズが5%を超えると、信号読取りの精度が低下し、望ましくない。

【0014】なお、光線透過率は400nmにおける光線透過率であり、厚さ50μmの試験片を日本分光（株）製分光光度計V-570を用いて測定したものである。又、ヘイズは厚さ50μmの試験片を日本電色（株）製濁度計NDH-2000を用いて測定したものである。

【0015】上記各種接着剤の内でも、アクリル樹脂系接着剤は、透明性に優れ、物性の調整が容易であると共に、各種官能基の導入により種々な硬化性を付与することができ、等の理由から特に好適である。アクリル樹脂系接着剤は、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらのメチル、エチル、ブチル、オクチル等のアルキルエステル等の重合体やそれらの共重合体を主成分とするものであるが、反応性や極性を調整するため、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらのエステル等には、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、シエチル、メタクリル酸グリシジル、アクリロニトリル等の官能基を有するヒニルモノマーを共重合したもの、更に共重合により導入されたエポキシ基、カルボキシ基、水酸基等に、アクリル酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリロニトリル等のヒニルモノマーを付加させること等により遊離の平衡和二重結合を導入させたもの等が好ましく用いられる。

【0016】更に、上記アクリル樹脂系接着剤の成分で、あるアクリル樹脂は、ガラス転移温度（T_g）が0℃以下、好ましくは-5℃~-6.0℃で、重量平均分子量が10万以上、好ましくは20~150万のもの（アクリル樹脂A）と、T_gが0℃を超え、好ましくは5~15.0℃、重量平均分子量が15万未満、好ましくは500~10万のもの（アクリル樹脂B）との混合物が特に好ましい。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレンを用いた換算線により換算したものである。

【0017】アクリル樹脂AのT_gが0℃を超えると、ワイルムが難くなるため加工が難しくなる等の問題があり、重量平均分子量が10万未満になるとワイルム化が難しくなる。一方、アクリル樹脂BのT_gが0℃以下になるとワイルム化が困難になり、重量平均分子量が15万以上になると加熱時の流動性が十分でないため、微細なビットに対する追従性が確保できにくくなる。従って、アクリル樹脂Aが存在することで、接着剤のワイルム化が容易になり、得られたワイルムの加工性を確保できる。又、アクリル樹脂Bが存在することで、流動性、追従性を付与することができる。アクリル樹脂Aとアクリル樹脂Bの混合割合は、アクリル樹脂Aが95~60質量%、アクリル樹脂Bが5~40質量%となるようにするのが好ましい。

【0018】本発明の接着剤は上記の構成からなるが、接着剤を硬化させるために、反応性オリゴマーやモノマー等の添加剤を加えたり、接着剤主成分そのものに反応性を付与したり、或いはこれらを組み合わせた等々の種々の手法を採用することができる。又、硬化反応を促進するために、光重合開始剤、触媒等の各種助剤を適量添加することができる。更に、必要に応じてクッキン

フイヤー、可塑剤、改質剤、老化防止剤、紫外線吸収剤等の成分を添加しても良い。

【0019】光重合開始剤としては、特に限定するもの

ではなく、例えばベンゾフェノン、アセトフェノン、ペ

ンゾイン、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾイルエチ

ルエーテル、ベンゾイルプロピルエーテル、ベンゾイル

イソブチルエーテル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル

安息香酸メチル、ベンゾイルジメチルタール、2,4

ジメチルチオオキシベンゾイル、1-ヒドロキシプロ

キシルエニルプロ、ベンジルジフェニルサルファイト

ド、チトキサチルチアラモノサルファイト、アゾイソ

プロニトリル、ベンジル、ジベンジル、ジフェニル、

8-クロロアノキサキソノ等が挙げられる。これらは単

独で用いても良く、2種以上併用しても良い。

【0020】本発明の接着剤は、熱や放射線照射により

硬化される。硬化方法としては、各種接着剤や塗料の硬

化に用いられる方法と同様で良く、特に限定されるもの

ではない。例えば、熱硬化方法としては、反応水酸基と

イソシアネート基、エポキシ基とアミノ基やカルボキシ

基等の熱硬化反応、放射線硬化方法としては、放射線

(光)反応開始剤等を用いた不飽和二重結合やエポキシ

基等の放射線硬化反応等の方法が挙げられる。これらの

内、特に放射線硬化反応は、一般に熱硬化反応よりも速

く反応が進行するため、高速で光記録媒体を製造するこ

とができ、ポットライフ(可俾時間)が長いという利点

があり好ましい。

【0021】上記で放射線とは、紫外線、ベータ線、X

線等の活性エネルギー線のことを言い、これらの中でも

管理や制御のし易さから紫外線が特に好ましい。放射線

の照射量は、紫外線の場合、0.1〜10mJ/cm²

の範囲が望ましい。照射量が0.1mJ/cm²未満で

は接着剤を十分に硬化させることができず、10mJ/cm²

を越えると紫外線の副反応等により透明性が劣化

する等、特性が損なわれることとなり好ましくない。

【0022】更に、本発明は、光記録媒体の製造方法を

要旨とするが、該製造方法は、上記アクリル状接着剤を

光記録媒体を構成する2枚の基板の間に介在させ、該ア

クリル状接着剤を放射線照射により硬化させることから

なる。アクリル状接着剤を2枚の基板の間に介在させる

方法としては、アクリル状接着剤を直接介在させても良

く、その両面に接着剤を塗布したセパレーターを用いて介

在させても良い。セパレーターとしては、ポリエチレン

テレフタレート(PET)製フィルム等が挙げられる。

【0023】上記のように、これらの間に接着剤を介在

させて2枚の基板を貼り合わせた後、放射線を照射して

該接着剤を硬化させることにより、光記録媒体を製造す

ることができ、放射線照射による硬化方法も、上記に

従えば良い。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により、詳細に説明す

50

る。なお、実施例及び比較例における部は質量基準であ

る。まず、以下の実施例及び比較例で用いられる各種ア

クリル樹脂を次の要領で調製した。

【0025】「アクリル樹脂Cの調製」アクリル酸ノー

ブチル70部、アクリル酸エチル20部及びアクリル酸

2-ヒドロキシエチル10部にトルエンを200部添加

し、80℃に昇温した。アゾイソブチロニトリル1部を

トルエン50部に希釈した溶液を30分間かけて滴下し

た後、30分間かけて100℃迄昇温し、同温度で2時

間加熱して不飽和二重結合を付加する前のアクリル樹脂

(アクリル樹脂C)を含む溶液を調製した。

【0026】アクリル樹脂Cの重量平均分子量を、

(株)東ソー製カラム(商品名:TSK gel G50

00-3000)(二連カラム)を使用した昭和電工

(株)製GPC(商品名:Shodex RI SE-

1)を用いて測定した結果、25万であった。又、ガラ

ス転移温度(Tg)を後述する粘弾性測定装置を用いて

測定したところ、-38℃であった。

【0027】「アクリル樹脂Aの調製」上記アクリル樹

脂Cの溶液を80℃にし、カレンスMO1(商品名、昭

和電工(株)製、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

10部及びビニルチオラウレート0.5部をトルエン

50部に希釈した溶液を30分間かけて滴下した後、更

に2時間加熱して不飽和二重結合を側鎖に持つアクリル

樹脂(アクリル樹脂A)を含む溶液を調製した。上記と

同様に測定したところ、アクリル樹脂Aの重量平均

分子量は31万であり、Tgは-30℃であった。

【0028】「アクリル樹脂Dの調製」メタクリル酸メ

チル80部及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル20部

にトルエンを200部添加し、80℃に昇温した。アゾ

イソブチロニトリル5部をトルエン50部に希釈した溶

液を30分間かけて滴下した後、30分間かけて100

℃迄昇温し、同温度で2時間加熱して不飽和二重結合を

付加する前のアクリル樹脂(アクリル樹脂D)を含む溶

液を調製した。上記と同様に測定したところ、アク

リル樹脂Dの重量平均分子量は1.3万であり、Tgは

25℃であった。

【0029】「アクリル樹脂Bの調製」上記アクリル樹

脂Dの溶液を80℃にし、カレンスMO110部及びビ

ニルチオラウレート0.5部をトルエン50部に希釈

した溶液を30分間かけて滴下した後、更に2時間加熱

して不飽和二重結合を側鎖に持つアクリル樹脂(アクリ

ル樹脂B)を含む溶液を調製した。上記と同様に測定し

たところ、アクリル樹脂Bの重量平均分子量は1.

8万であり、Tgは35℃であった。

【0030】(実施例1)

(接着性フィルムAの作製)アクリル樹脂Aを含む溶液と

アクリル樹脂Bを含む溶液をそれぞれ固形分が90部

と10部になるように混合した後、固形分で1部の紫外

のエラー率、P1：比例+積分制御方式）を測定し、更に、このDVDディスクを80℃、相对湿度85%の条件下で96時間処理した後の外観を観察すると共に、ジッタ値及びP1エラー率を測定し、それらの結果を表1に示した。なお、ジッタ値及びP1エラー率は、標準信号を記録したディスクを作製し、シバツク社製LM220Aを用いて測定した。

【0035】（実施例2）アクリル樹脂Aを含む溶液とアクリル樹脂Bを含む溶液をそれぞれ固形分が80部と20部になるように混合した以外は、実施例1と同様にして接着性フィルムを作製した。この接着性フィルムを用いた以外は、実施例1と同様にしてDVDディスクを作製した。作製したDVDディスクのジッタ値とP1エラー率を測定し、更に、このDVDディスクを実施例1と同様にして処理した後の外観を観察すると共に、ジッタ値及びP1エラー率を測定し、それらの結果を表1に示した。

【0036】（実施例3）アクリル樹脂Aを含む溶液とアクリル樹脂Bを含む溶液をそれぞれ固形分が70部と30部になるように混合した以外は、実施例1と同様にして接着性フィルムを作製した。この接着性フィルムを用いた以外は、実施例1と同様にしてDVDディスクを作製した。作製したDVDディスクのジッタ値とP1エラー率を測定し、更に、このDVDディスクを実施例1と同様にして処理した後の外観を観察すると共に、ジッタ値及びP1エラー率を測定し、それらの結果を表1に示した。

【0037】（比較例1）アクリル樹脂Cを含む溶液とアクリル樹脂Dを含む溶液をそれぞれ固形分が90部と10部になるように混合した後、固形分で5部の無硬化性架橋剤（商品名：コルネートL、日本ポリウレタン（株）製、イソシアネート化合物）を添加し、粘着剤溶液を作製した。この粘着剤溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてDVDディスク基板を貼り合わせた後、紫外線照射せずにDVDディスクを作製した。作製したDVDディスクを実施例1と同様にして処理した後の外観を観察すると共に、ジッタ値及びP1エラー率を測定し、それらの結果を表1に示した。

【0038】（比較例2）実施例1と同様にして、接着性フィルムを用いてDVDディスク基板を貼り合わせた後、紫外線照射せずにDVDディスクを作製した。作製したDVDディスクを実施例1と同様にして処理した後の外観を観察し、その結果を表1に示した。

【表1】
【0039】

製）を添加し、粘着剤溶液を作製した。この粘着剤溶液を、離型処理したPET製フィルム（商品名：ビューラックスA-31、帝人（株）製）に固形分で厚さが45μmになるようにローコーターで塗布し、100℃で3分間熱風乾燥した後、離型処理したPET製フィルム（商品名：ビューラックス-32、帝人（株）製）をラミネーターとして用いて接着性フィルムを作製した。【0031】（貯蔵弾性率の測定）上記で作製した接着性フィルム同志をローラミネータを用い、圧力：1.0MPa、温度：80℃、ロール速度：0.5m/分の条件下で貼り合せ、接着性フィルムの膜厚が0.5～1.0mmとなるように積層し、常温で24時間放置した後、25mmφに打ち抜き、常温で1時間以上放置して試験片とした。得られた試験片を粘弾性測定装置（レオメトリック・サイエンス・インコーポレーテッド、商品名：ARES-2KSTD）で25mmφのバール/フールトの治具を用いて、周波数1Hz、昇温速度5℃/分の条件で貯蔵弾性率を測定した。それらの結果を表1に示した。なお、Tgはtanδの極大値を示す温度である。

【0032】（ゲル分率の測定）40mm×40mmに切断した接着性フィルムから片面のPET製フィルムを剥がし、その質量W₁（g）を測定した。この試験片をトルエンに浸漬し、超音波槽で10分間処理した後、トルエン中から試験片及び溶解しなかった残渣を取り出し、130℃で10分間乾燥してその質量W₂（g）を測定した。基材のPET製フィルムから粘着剤を総て取り除き、基材フィルムだけの質量W₀（g）を測定し、次式によりゲル分率を算出した。それらの結果を表1に示した。

ゲル分率（%）＝ $\frac{(W_2 - W_0)}{(W_1 - W_0)} \times 100$ （W₁、W₂）
【0033】（ディスクの作製）上記で作製した接着性フィルムをトムソン金型を用いて、外径119mm、内径33mmのローナツク状にハーフカットで打ち抜いた。次に、打ち抜いた接着性フィルムを70℃に加熱した真空ローラミネーターを用い、事前に80℃に加熱した第1のDVDディスク基板に貼り合わせ、次いで第1の面に70℃に加熱した真空ローラミネーターを用いて事前に80℃に加熱した第2のDVDディスク基板に貼り合わせた後、高圧水銀灯にて紫外線を1J/cm²照射して接着性フィルムを硬化し、DVDディスクを作製した。

【0034】（ディスクの物性測定）上記で作製したDVDディスクのジッタ値とP1エラー率（P1信号で

[illegible]

【0040】上記処理後のDVDディスクのシッタ一値

【発明の効果】本発明のフイルム状接着剤を用いることにより、気泡の巻き込み等がなくてDVDディスクに貼り着くことができ、DVDディスク上の微細なピットの形状に追従できるため、従来のフイルムタイプでは必要であった保護膜が不要になる。更に、2枚の基板を貼り付け後、接着剤を特に放射線照射により硬化させることで、実際に使用する際発生する高温での信頼性も確保することができる。

イヌフでは剥れが発生している。

＊

Dディスクでは気泡が発生し、比較例2に係るDVDディスクが、表1から明らかなように、実施例に係るDVDディスクは上記それぞれの目標値を十分に満たしているのに対して、比較例1に係るDVDディスクは上記それぞれの目標値を大幅に上まっている。又、実施例に係るDVDディスクは、上記処理後においても外観がほとんど変化しないのに対して、比較例1に係るDVDディスクでは気泡が発生し、比較例2に係るDVDディスクでは剥れが発生している。

7017-10-10

(51) Int. Cl. 7

G I I B 7/26

531

G11B 7/26

531

(附錄) 1-54-4

F4-1(参考) 4J004 AA10 AB06 BA02 DB01 FA05

6A01

4J040 CA011 CA081 DA131 DA141

DF011 DF041 DF051 DM011

EC001 EC231 EF001 EK031

GA05 GA07 GA11 GA13 JA09

JR08 LA01 LA02 LA06 MB05

NAZ1 PA32

5D0029 RA28 RA38

5D121 AA07 AA20 FR02 GG02

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the optical

recording medium which uses the film glue for optical recording media, and its adhesives.

[0002]

[Description of the Prior Art] One of the media which record an audio signal, a video signal, and various kinds of information has an optical recording medium (optical disc), and the optical disk substrate of two sheets which has a recording layer in at least one sheet is stuck mutually, and it is united, and is constituted. Improvement various as a recording medium replaced with CD is performed, and it makes thickness of the recording layer of a substrate thin in order to lessen influence of a tilt, even if especially DVD that raised storage density by leaps and bounds uses the lens of high NA by the laser of short wavelength.

[0003] As adhesives at the time of sticking two above-mentioned substrates conventionally, radical system and cation system ultraviolet curing type liquid glue and a pressure-sensitive adhesive film are used. However, the above-mentioned liquid glue has low thickness accuracy, and a radical system ultraviolet curing type cannot be used with an opaque substrate. The cation system ultraviolet curing type needs to form a protective film independently, in order to prevent the corrosion by strong acid generated from a hardening initiator.

[0004] On the other hand, adhesive sheets are proposed are indicated in JP,9-237440,A, a 10-293946 gazette, etc. from a point of thickness accuracy. However, these adhesive sheets of the flatterly nature to the detailed pit etc. which were formed in signal planes, such as DVD-ROM, are insufficient. Since it is necessary to apply liquefied ultraviolet curing type resin a priori and there are problems, such as increase of a process and an increase in a material cost, from corrosion occurring in a reflection film by invasion of the contamination of air bubbles, moisture, etc., it is properly used from the convenience of the productivity of the

company which manufactures the type and optical disc of media, etc.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] These days, a next-generation type requires higher storage density, the short wavelength formation of the laser used and high NA-ization of a lens progress, and the large improvement in the thickness accuracy of an optical (laser) transmission layer including the thinning and adhesives of the substrate which light (laser) penetrates has been an important technical problem.

[0006] This invention has the thickness accuracy which the adhesives of the flattery nature to the minute shape which liquefied type adhesives have, and a film type have in view of the above situation, and an object of this invention is to provide the adhesives for lamination of the highly efficient optical recording medium substrate in which productivity excelled the conventional adhesives.

[0007]

[Means for Solving the Problem] To achieve the above objects, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons found out that film glue in which it sticks on with a storage modulus before attachment, and a value with a specific storage modulus after hardening is shown could attain the purpose of this invention, and reached this invention.

[0008] Namely, in more than 1×10^5 Pa, a storage modulus which is 80 ** is below 5×10^4 Pa, and, as for this invention, a storage modulus of 25 ** before attachment hardening makes a gist film glue for optical recording media with which a storage modulus of 80 ** after attachment hardening has the performance more than 1×10^5 Pa. As for film glue for optical recording media of this invention, a gel fraction before attachment hardening is 60% or less, and a gel fraction after attachment hardening has not less than 80% of performance. Film glue for optical recording media of this invention is characterized by being what the above-

mentioned hardening depends on radiation irradiation. Film glue for optical recording media of this invention is characterized by physical properties after hardening by radiation irradiation being what shows light transmission of not less than 80%, and 5% or less of Hayes. Film glue for optical recording media of this invention uses acrylic acid, methacrylic acid, or a polymer of those ester as the main ingredients, and consists of acrylic resin system adhesives which have an unsaturated double bond of isolation. Glass transition temperature is 0 ** or less, in weight average molecular weight, 100,000 or more acrylic resins and glass transition temperature exceed 0 **, and, as for film glue for optical recording media of this invention, weight average molecular weight consists of a mixture with less than 150,000 acrylic resin.

[0009] This invention makes a gist a manufacturing method of an optical recording medium which consists of making film glue of one of the above intervene between two substrates which constitute an optical recording medium, and stiffening these adhesives by radiation irradiation.

[0010]

[Embodiment of the invention] Although the storage modulus whose storage modulus of 25 **

before attachment hardening of more than 1×10^5 Pa is 80 ** is below 5×10^4 Pa and the storage modulus of 80 ** after attachment hardening has the performance more than 1×10^5 Pa, the film glue of this invention, The storage moduli whose storage moduli of 25 ** before attachment hardening are 5×10^5 Pa - 1×10^7 Pa, and 80 ** are 1×10^2 Pa - 2×10^4 Pa preferably,

The storage modulus of 80 ** after attachment hardening has the performance of 5×10^5 Pa -

1×10^8 Pa. It is difficult for the storage modulus of 25 ** before attachment hardening to maintain membranous shape in the thing of less than 1×10^5 Pa, and flattery nature [as opposed to the detailed signal pit of an optical recording medium in the storage modulus which is 80 **] cannot be secured in the thing more than 5×10^4 Pa. There can be a problem of the disc substrate of two sheets which the storage modulus of 80 ** after attachment hardening

pasted together in the thing of less than 1×10^5 Pa at the time of use of adhesives separating,

or camber occurring on a disk, and cannot use it.

[0011] The gel fraction before attachment hardening of the film glue of this invention is 60% or less, Although it is preferred that the gel fraction after attachment hardening has not less than 80% of performance, it is preferred that the gel fraction before attachment hardening has especially the performance whose gel fraction after attachment hardening is 85 to 100% at 10 to 50%. Since sufficient mobility will not be obtained if the gel fraction before attachment

hardening exceeds 60%, There is a problem of the camber and double refraction factor by after-hardening remaining stress increasing, and there is a problem that the gel fraction after attachment hardening cannot secure damp-proof reliability easily insufficiently [less than 80% of thing / the heat resistance at the time of addition of a reflection film and use of adhesives],

either.

[0012] As adhesives which fulfill the above-mentioned conditions, elastomeric adhesive, acrylic resin system adhesives, silicone resin system adhesives, epoxy resin adhesive, polyurethane resin adhesive, etc. are mentioned, and what combined these can be used. As elastomeric adhesive, hot melt system block copolymers, such as synthetic rubbers, such as crude rubber, SBR, isobutylene isoprene rubber, and polyisobutylene, SIS, SBS, and SEBS, etc. go up.

[0013] As for the adhesives of this invention, it is desirable for the physical properties hardened as shown below after especially radiation irradiation hardened to be what shows the light transmission of not less than 80% and 5% or less of Hayes. If light transmission exceeds less than 80% and Hayes exceeds 5%, the accuracy of signal reading falls and it is not desirable.

[0014] Light transmission is the light transmission at 400 nm, and measures a 50-micrometer-thick specimen using the spectrophotometer V-570 by Jasco Corp. Hayes measures a 50-micrometer-thick specimen using Nippon Denshoku Co., Ltd. make turbidity meter NDH-2000.

[0015] Also among the various above-mentioned adhesives, acrylic resin system adhesives are excellent in transparency, and adjustment of physical properties is easy for them, and they are preferred especially from the reason of being able to give various hardenability by introducing various functional groups. Although acrylic resin system adhesives use polymers and those copolymers, such as alkyl ester, such as acrylic acid, methacrylic acid or those methyl, ethyl, butyl, and octyl, as the main ingredients, in order to adjust reactivity and polarity, to acrylic acid, methacrylic acid, or those ester Acrylic acid 2-hydroxyethyl, What carried out copolymerization of the vinyl monomer which has functional groups, such as methacrylic acid 2-hydroxyethyl, glycidyl methacrylate, and acrylonitrile, To an epoxy group, a carboxy group, a hydroxyl group, etc. which were introduced by copolymerization. The thing etc. into which the unsaturated double bond of isolation was made to introduce according to making vinyl monomers, such as acrylic acid, glycidyl methacrylate, methacrylic acid 2-hydroxyethyl, and acrylonitrile, add etc. are used preferably.

[0016] The acrylic resin which is an ingredient of the above-mentioned acrylic resin system adhesives, 0 ** or less of glass transition temperature (Tg) is -5 **--60 ** preferably, in weight average molecular weight, the thing (acrylic resin A) of 200,000-1,500,000 and Tg exceed 0 ** preferably 100,000 or more, and a mixture with the thing (acrylic resin B) of 500-100,000 has [less than 150,000] 5-150 ** and especially preferably preferred weight average molecular weight preferably. Weight average molecular weight is measured with gel permeation chromatography (GPC), and is converted by the analytical curve using standard polystyrene. [0017] There are problems, such as becoming difficult to be possible [processing], since a film becomes weak if Tg of acrylic resin A exceeds 0 **, and if weight average molecular weight becomes less than 100,000, it can become difficult to perform film-ization. If film-ization will become difficult on the other hand if Tg of acrylic resin B will be 0 ** or less, and weight average molecular weight becomes 150,000 or more, since the mobility at the time of heating is not enough, it will become difficult to secure the flattery nature to a detailed pit. Therefore, the processability of the film obtained by film-ization of adhesives becoming easy in acrylic resin A existing is securable. Mobility and flattery nature can be given in acrylic resin B existing. As for the mixing ratio of acrylic resin A and acrylic resin B, it is preferred for acrylic resin A to become 95 to 60 mass %, and to make it acrylic resin B become 5 - 40 mass %.

[0018] Although the adhesives of this invention consist of the above-mentioned composition, in order to stiffen adhesives, the various techniques of adding additive agents, such as reactant oligomer and a monomer, giving reactivity to the adhesives main ingredients itself, or combining these are employable. In order to promote a hardening reaction, various auxiliary agents, such as a photopolymerization initiator and a catalyst, can be added suitably. Ingredients, such as a tackifier, a plasticizer, a modifier, an antiaging agent, and an ultraviolet ray absorbent, may be added if needed.

[0019] Especially as a photopolymerization initiator, do not limit and, for example Benzophenone, An acetophenone, benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, Benzoin propyl ether, benzoin isobutyl ether, benzoin benzoic acid, Benzoin methyl benzoate, benzoin dimethyl ketal, 2,4-dimethyl CHIOOKI Sansone, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, benzylidiphenyl sulfide, tetramethylethyliuram monosulfide, azo-isobutyl-dinitrile, benzyl, dibenzyl, diacetyl, beta-chloroanthraquinone, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used together two or more sorts.

[0020] The adhesives of this invention are hardened by heat and radiation irradiation. As a curing method, it may be the same as that of the method used for hardening of various adhesives or a paint, and is not limited in particular. For example, as a heat curing method, methods of having used the radiation (light) reactional initiator etc., such as radiation-curing reactions, such as an unsaturated double bond and an epoxy group, are mentioned as heat-curing reactions, such as a reaction hydroxyl group, an isocyanate group and an epoxy group, an amino group, and a carboxy group, and the radiation-curing method. Since a reaction generally advances more quickly than a heat-curing reaction, especially the radiation-curing reaction can manufacture an optical recording medium at high speed, has the advantage that pot life (working life) is long, and is [among these] preferred.

[0021] Radiation means activity energy lines, such as ultraviolet rays, a beta ray, and X-rays, and especially its ultraviolet rays are above preferred from the ease of carrying out of management or control also in these. In the case of ultraviolet rays, the dose of radiation has the desirable range of $0.1 - 10 \text{ mJ/cm}^2$. The characteristic will be spoiled and it is not preferred that transparency will deteriorate by the side reaction of ultraviolet rays, etc. if a dose cannot fully stiffen adhesives by less than 0.1 mJ/cm^2 and exceeds 10 mJ/cm^2 etc.

[0022] Although this invention makes the manufacturing method of an optical recording medium a gist, this manufacturing method consists of making the above-mentioned film glue intervene between two substrates which constitute an optical recording medium, and stiffening this film glue by radiation irradiation, as a method of making film glue intervening between two substrates, film glue could be made to intervene directly and adhesives were applied to the both sides -- the **** intervention for separators may be carried out. As a separator, the film made from polyethylene terephthalate (PET), etc. are mentioned.

[0023] As mentioned above, after making adhesives intervene and pasting two substrates together among them, an optical recording medium can be manufactured by irradiating with radiation and stiffening these adhesives. The curing method by radiation irradiation should just follow above.

[0024]

[Example] Hereafter, an example explains this invention in detail. The part in an example and a comparative example is a mass basis. First, the various acrylic resins used by the following

examples and comparative examples were prepared in the following way.

[0025][Preparation of acrylic resin C] 200 copies of toluene was added to 70 copies of acrylic acid n-butyl, 20 copies of ethyl acrylate, and ten copies of acrylic acid 2-hydroxyethyl, and temperature up was carried out to 80 °C. After being dropped having covered the solution which diluted one copy of azo-isobutyro-dinitrile in 50 copies of toluene for 30 minutes, it applied for 30 minutes, temperature up was carried out to 100 °C, and the solution containing the acrylic resin (acrylic resin C) before heating at the temperature for 2 hours and adding an unsaturated double bond was prepared.

[0026] It was 250,000 as a result of measuring the weight average molecular weight of acrylic resin C using GPC by Showa Denko K.K. (trade name: Shodex RI SE-1) which uses the column by TOSOH CORP. (trade name: TSKgel G5000-3000) (2 μm column). It was -38 °C when measured using the viscoelasticity measuring apparatus which mentions glass transition temperature (Tg) later.

[0027][Preparation of acrylic resin A] The solution of the above-mentioned acrylic resin C shall be 80 °C, After being dropped covering the solution which diluted ten copies of curant MCI (a trade name, the Showa Denko K.K. make, methacrylic acid 2-hydroxyethyl), and 0.5 copy of dibutyltin dilaurate in 50 copies of toluene for 30 minutes, The solution containing the acrylic resin (acrylic resin A) which heats for further 2 hours and has an unsaturated double bond in a side chain was prepared. When measured like the above, the weight average molecular weight of acrylic resin A was 310,000, and Tg was -30 °C.

[0028][Preparation of acrylic resin D] 200 copies of toluene was added to 80 copies of methyl methacrylate, and 20 copies of acrylic acid 2-hydroxyethyl, and temperature up was carried out to 80 °C. After being dropped having covered the solution which diluted five copies of azo-isobutyro-dinitrile in 50 copies of toluene for 30 minutes, it applied for 30 minutes, temperature up was carried out to 100 °C, and the solution containing the acrylic resin (acrylic resin D) before heating at the temperature for 2 hours and adding an unsaturated double bond was prepared. When measured like the above, the weight average molecular weight of acrylic resin D was 13,000, and Tg was 25 °C.

[0029][Preparation of acrylic resin B] The solution of the above-mentioned acrylic resin D shall be 80 °C, After being dropped having covered the solution which diluted ten copies of curant MCI, and 0.5 copy of dibutyltin dilaurate in 50 copies of toluene for 30 minutes, the solution containing the acrylic resin (acrylic resin B) which heats for 2 hours and has an unsaturated double bond in a side chain was prepared. When measured like the above, the weight average molecular weight of acrylic resin B was 18,000, and Tg was 35 °C.

[0030][Example 1]

(Production of an adhesive film) After mixing the solution containing acrylic resin A and the solution containing acrylic resin B so that each solid content may be 90 copies and ten copies,

the ultraviolet-rays reactional initiator (trade name: IRGACURE, Ciba-Geigy make) of one copy was added by solid content, and the binder solution was produced. This binder solution is applied by a roll coater so that thickness may be set to 45 micrometers on the film made from PET (trade name: PUREX A-31, Teijin, Ltd. make) which carried out releasing treatment by solid content. After carrying out hot air drying for 3 minutes at 100 **, the adhesive film was produced using the film made from PET (trade name: PUREX S-32, Teijin, Ltd. make) which carried out releasing treatment as a laminating machine.

[0031](Measurement of a storage modulus) A roll laminator is used for the adhesive film comrade who produced above, Pressure: After having laminated so that the thickness of lamination and an adhesive film might be set to 0.5-1.0 mm on condition of for 1.0MPa, temperature: 80 **, and roll speed: 0.5-m/, and neglecting it at ordinary temperature for 24 hours, it pierced to 25 mmph, it was neglected at ordinary temperature for 1 hour or more, and was considered as the specimen. The storage modulus was measured for the obtained specimen on condition of for frequency [of 1 Hz], and heating-rate/of 5 ** using the jig of the parallel plate of 25 mmphi with the viscoelasticity measuring apparatus (made in LEO metric scientific Effie, trade name: ARES-2KSTD). Those results were shown in Table 1. Tg is a temperature which shows the maximal value of tandelta.

[0032](Measurement of a gel fraction) The film made from PET of one side was removed from the adhesive film cut to 40 mm x 40 mm, and the mass W_1 (g) was measured. After immersing this specimen in toluene and processing it for 10 minutes by an ultrasonic tub, the piece of the blank test in toluene and the residue which was not dissolved were taken out, it dried for 10 minutes at 130 **, and that mass W_2 (g) was measured. All adhesives were removed from the film made from PET of the substrate, mass W_0 (g) of only a base film was measured, and the gel fraction was computed with the following formula. Those results were shown in Table 1.

$$\text{Gel fraction (\%)} = (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \times 100$$

[0033](Production of a disk) The adhesive film produced above was pierced by half cutting using the Thompson metallic mold to doughnut form the outer diameter of 119 mm, and 23 mm in inside diameter. Next, the vacuum roll laminating machine which heated the pierced adhesive film at 70 ** is used, After pasting together to the 1st DVD disk board heated at 80 ** a priori and pasting together to the 2nd DVD disk board heated at 80 ** a priori using the vacuum roll laminating machine subsequently to 70 ** heated to another field, it 1-J/cm²-irradiated with ultraviolet rays with the high-pressure mercury-vapor lamp, the adhesive film was hardened, and the DVD disk was produced.

[0034](Physical-properties measurement of a disk) the jitter value of the DVD disk produced above, and PI error ratio (the error ratio in PI signal) PI: The proportionality + integral control method was measured, the appearance after carrying out 96 time processings of this DVD disk

on 80 ** and the conditions of 85% of relative humidity was observed further, and the jitter value and PI error ratio were measured, and those results were shown in Table 1. The jitter value and PI error ratio produced the disk which recorded the standard signal, and measured it using LM220A by SHIBASOKU.

[0035](Example 2) The adhesive film was produced like Example 1 except having mixed the solution containing acrylic resin A and the solution containing acrylic resin B so that each solid content might be 80 copies and 20 copies. The DVD disk was produced like Example 1 except having used this adhesive film. The jitter value and PI error ratio of the DVD disk which were produced were measured, the appearance after processing this DVD disk like Example 1 was observed further, and the jitter value and PI error ratio were measured, and those results were shown in Table 1.

[0036](Example 3) The adhesive film was produced like Example 1 except having mixed the solution containing acrylic resin A and the solution containing acrylic resin B so that each solid content might be 70 copies and 30 copies. The DVD disk was produced like Example 1 except having used this adhesive film. The jitter value and PI error ratio of the DVD disk which were produced were measured, the appearance after processing this DVD disk like Example 1 was observed further, and the jitter value and PI error ratio were measured, and those results were shown in Table 1.

[0037](Comparative example 1) After mixing the solution containing acrylic resin C and the solution containing acrylic resin D so that each solid content may be 90 copies and ten copies, The thermosetting cross linking agent (trade name: the cornette L, the product made from Japanese Polyurethane, an isocyanate compound) of five copies was added by solid content, and the binder solution was produced. Except having used this binder solution, after pasting a DVD disk board together like Example 1, the DVD disk was produced, without carrying out UV irradiation. The appearance after processing the produced DVD disk like Example 1 was observed, and the jitter value and PI error ratio were measured, and those results were shown in Table 1.

[0038](Comparative example 2) Like Example 1, after pasting a DVD disk board together using an adhesive film, the DVD disk was produced, without carrying out UV irradiation. The appearance after processing the produced DVD disk like Example 1 was observed, and the result was shown in Table 1.

[0039]

[Table 1]

							比較例	
後着剤	紫外線照射前	20℃貯蔵率 (Pa)	1.2 x 10 ⁶	1.0 x 10 ⁶	8.4 x 10 ⁵	1.1 x 10 ⁶	1	2
	紫外線照射後	80℃貯蔵率 (Pa)	1.5 x 10 ⁴	1.0 x 10 ⁴	7.8 x 10 ³	6.1 x 10 ⁵	93	0.5
	紫外線照射後	ゲル分率 (%)	90	88	86	91	—	—
	紫外線照射後	光透過率 (%)	91	92	91	91	—	91
ディスク	処理前	シッター量 (%)	6	6	6	6	6	6
	処理後	シッター量 (%)	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.9
	処理前	PIエラー率 (%)	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	—
	処理後	PIエラー率 (%)	6	6	7	10	9.6	—

[0040]Although the desired value of the jitter value of the DVD disk after the above-mentioned processing is less than 10% and the desired value of PI error ratio is less than 2%, in the top, the DVD disk concerning the comparative example 1 is waiting for the desired value of each above substantially to the DVD disk concerning an example fully fulfilling the desired value of each above so that clearly from Table 1. In the DVD disk concerning the comparative example 1, it was generated by air bubbles to appearance not changing at all after the above-mentioned processing, and peeling has generated the DVD disk concerning an example in the DVD disk concerning the comparative example 2.

[0041]

[Effect of the invention]Since there is no contamination of air bubbles, and it can stick on a DVD disk, it can reach and the shape of the detailed pit on a DVD disk can be followed by using the film glue of this invention, in the conventional film type, the required protective film becomes unnecessary. The reliability in the elevated temperature generated when actually using it is [after sticking two substrates] also securable by stiffening especially adhesives by radiation irradiation.

[Translation done.]